

STOCKAGE DU METHANE PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF ASSOCIEE A LA FORMATION D'HYDRATES

M.L. Zanota⁽¹⁾, L. Perrier-Camby⁽¹⁾, F. Chauvy⁽¹⁾, Y. Brullé⁽²⁾, J.M. Herri^(1*)

1- Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint Etienne, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint Etienne Cedex 2

** herri@emse.fr*

2- Gaz de France, Direction de la Recherche, 361 Avenue du Président Wilson, BP 33, 93211 Saint-Denis La Plaine Cedex

Résumé. Nous présentons des résultats expérimentaux concernant les capacités de stockage du méthane sur des charbons actifs à haute pression. Les expériences portent sur les possibilités d'augmenter les capacités de stockage par l'intermédiaire de la formation d'hydrates de méthane. Les courbes de stockage et de déstockage en fonction de la pression ont été tracées pour des pressions variant de 0 à 80 bar. La caractérisation structurale des charbons utilisés a permis de mettre en avant l'influence de la distribution de taille des pores. Les capacités de stockage obtenues sont fonction de la quantité d'eau utilisée, et peuvent être augmentées jusqu'à 30% par rapport aux capacités de stockage du charbon sec.

INTRODUCTION

Depuis le début des années 1980, avec les préoccupations émergentes liées aux ressources énergétiques et au respect de l'environnement, avec le développement massif du trafic automobile en agglomération urbaine accompagné d'un problème aigu de pollution locale, le gaz naturel est apparu comme une alternative favorable à l'essence et au diesel. Son utilisation permet de limiter les émissions de CO, de NO_x, d'imbrûlés et de particules à l'origine des pollutions atmosphériques locales, et de réduire les rejets de CO₂, principal gaz contribuant à l'effet de serre.

Le stockage du gaz naturel à bord des véhicules est un paramètre important dans le contexte de son utilisation. Actuellement, le gaz naturel est principalement stocké sous forme comprimée dans des réservoirs à une pression de l'ordre de 200 bar ; il peut aussi être stocké sous forme liquéfiée à une température de l'ordre de -162°C, ce qui nécessite l'utilisation de réservoirs cryogéniques. Le gaz naturel peut également être stocké par adsorption dans des milieux poreux tels que les charbons actifs [1]. Le stockage par adsorption s'opère à une pression de l'ordre de 35 bar et à température ambiante. Ces conditions présentent un double intérêt : d'une part, elles limitent l'effort de compression pour le remplissage et devraient permettre un ravitaillement simplifié en gaz naturel sur le réseau de distribution ; d'autre part, dans ce domaine de pression, la géométrie des réservoirs peut adopter des formes plus variées et s'adapter à l'habitacle des véhicules, on parle de réservoirs polymorphes. Pour mémoire : un réservoir de gaz comprimé à 200 bar contient un volume disponible de l'ordre de 200 (n)m³/m³ de gaz naturel ; les réservoirs de stockage par adsorption les mieux optimisés atteignent actuellement entre 100 et 140(n)m³/m³ de gaz naturel disponible à seulement 35 bar.

La formation d'hydrates dans le volume poreux de l'adsorbant laissé vacant par l'adsorption devrait permettre d'augmenter la capacité de stockage [2]. Les hydrates sont des composés cristallins formés de molécules d'eau et de gaz. Des études récentes [3,4] ont montré que les capacités de stockage du méthane pouvaient être augmentées par l'humidification préalable des charbons. Kaneko [3] et Miyawaki [4] attribuent cette

augmentation à la formation d'hydrates, bien que les conditions expérimentales de leurs études se situent en dehors des conditions thermodynamiques de formation de ces composés. Une autre étude, publiée par Zhou [5] présente l'influence de l'eau sur le stockage du méthane pour des pressions plus élevées et compatibles avec la formation d'hydrates (de 1 à 100 bar et des températures de 0 à 8°C). Les observations faites par Zhou [5] montrent que pour des pressions inférieures à 40 bar, la présence d'eau diminue les capacités de stockage alors que cette tendance est inversée au dessus de 40 bars. Cette augmentation est attribuée à la formation d'hydrate.

Dans cet article nous validons l'hypothèse de Zhou et montrons qu'il est possible de former des hydrates de méthane dans la porosité des charbons actifs et que leur formation permet d'augmenter les capacités de stockage. Nous montrons également que les conditions de stockage et de déstockage du méthane par adsorption associée à la formation d'hydrate sont influencées par la quantité d'eau utilisée pour humidifier les charbons mais aussi par leur distribution de taille de pores.

CARACTERISATION DES CHARBONS

Deux charbons actifs commerciaux, notés A et B (précurseur ligno-cellulosique) ont été testés. Les caractéristiques texturales ont été obtenues par interprétation des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote. La distribution de taille des mésopores a été calculée par la méthode BJH, et celle des micropores par la méthode de Brunauer. Cette méthode est basée sur l'exploitation du diagramme t , et nécessite la construction d'une loi particulière pour les variations du paramètre t . Cette loi est basée sur l'étude d'un échantillon modèle, non poreux, et de même nature que les échantillons étudiés. Un noir de charbon a été pris comme échantillon de référence et une loi de t expérimentale a été obtenue. L'utilisation de cette loi pour le calcul de tailles de pores donne les résultats présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des charbons actifs

Charbon actif	Diamètre des mésopores (Å)	Diamètre r des micropores (Å)	Surface t (m ² /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)
A	35 < 45	< 8	1203	0.841
B	<150	<12	967	0.647

ETUDE DE L'ADSORPTION

1. Dispositif expérimental

Le réacteur utilisé est contrôlé en température dans l'intervalle [-25°C, +80°C] par une double paroi collée sur la surface extérieure dans laquelle circule un fluide caloporteur. Son volume a été étalonné et vaut 2,6 litres, canalisations comprises. La pression maximale d'utilisation est de 100 bar. Il est muni de deux hublots de 15 cm de haut pour 1,5 cm de large, qui sont diamétralement opposés. Le réacteur est muni d'une sonde de température qui permet de suivre la température dans le lit de charbon.

Le réacteur est relié à un ballast de 2,2 litres thermostaté à la même température que le réacteur. L'ensemble des mesures (2 pressions et 1 température) sont ensuite enregistrées sur PC par l'intermédiaire d'un programme Labview d'acquisition des données.

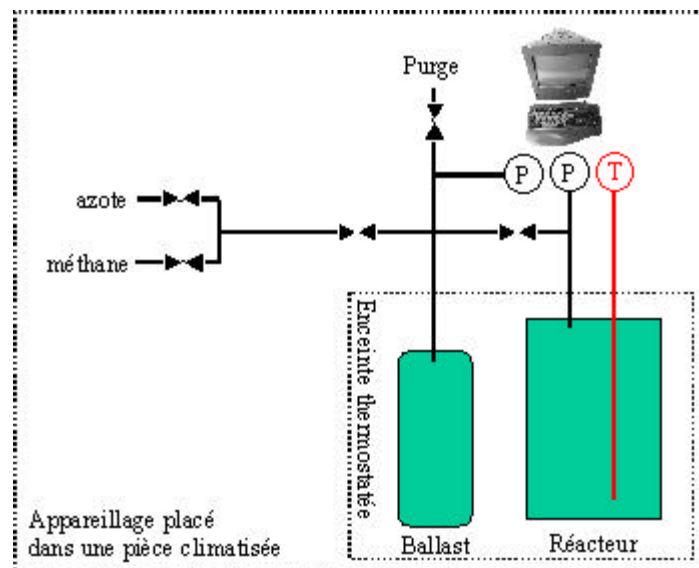


Figure 1. Réacteur dans son environnement expérimental

2. Protocole

Les charbons sont placés 24 heures dans une étuve sous vide à 140°C. Ils sont ensuite pesés pour déterminer la masse du charbon sec. Cette masse est utilisée pour calculer ensuite le nombre de moles de méthane stockées par kg de charbon.

L'eau liquide est directement ajoutée au charbon. Pour obtenir une humidification homogène des charbons, l'eau est ajoutée progressivement et sous agitation. Les charbons pré-humidifiés sont pesés avant l'étude de l'adsorption, ce qui permet de connaître précisément la quantité d'eau présente. La quantité d'eau ajoutée au charbon est donnée en pourcentage massique de la masse de charbon sec initiale.

Pour permettre de déterminer la quantité de méthane stocké en fonction de la pression, il est effectué une série de mises en pression par paliers. Dans un premier temps, le ballast est rempli. Une fois l'équilibre thermique atteint à l'intérieur du ballast, la mesure de la pression et la connaissance du volume du ballast permettent de déterminer le nombre de moles contenues dans le ballast. Le ballast et le réacteur sont alors mis en relation. A l'équilibre, *i.e.* après adsorption/cristallisation, les pressions dans le ballast et dans le réacteur permettent à nouveau de calculer le nombre de moles de méthane sous forme gazeuse contenu dans le système. Le nombre de moles stockées dans le charbon est égal à la différence entre le nombre initial de moles de méthane dans le système et le nombre de moles restant sous forme gazeuse. La gamme de pression étudiée, de 1 à 80 bar, va permettre d'étudier le stockage du méthane dans des conditions thermodynamiques favorables à la formation d'hydrates de méthane (tableau 2). Lors du déstockage, le réacteur est vidé dans le ballast, ce qui permet de calculer le nombre de moles de méthane délivrées.

Tableau 2. Conditions d'équilibre des hydrates de méthane

T [°C]	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
P [Bars]	26	29	32	35	39	43	48	53	59	66	74	82	92	104	117	133

3. Résultats et discussions

3.1. Stockage du méthane

Les isothermes d'adsorption, à 1°C, du charbon B contenant différentes quantités d'eau ont été tracées (figure 1). Les capacités de stockage sont d'autant plus faibles que la quantité

d'eau pré-adsorbée sur le charbon est importante. Ce résultat est en accord avec la bibliographie[6,7]. Pour le charbon A, cette tendance a aussi été observée.

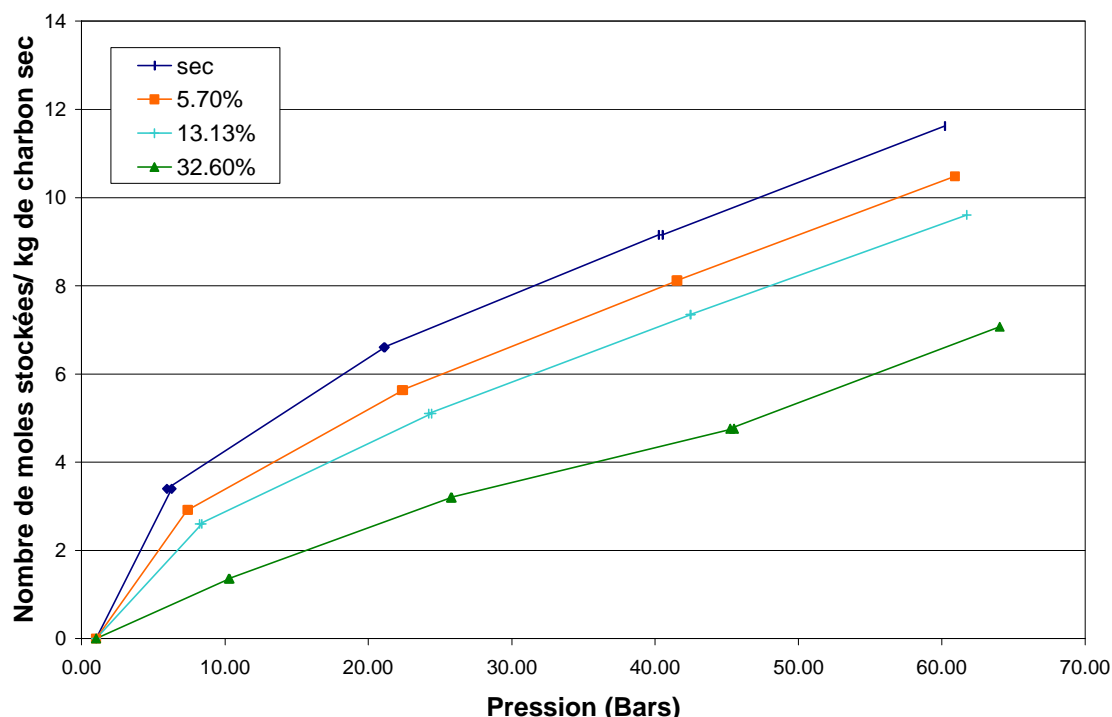


Figure 1. Stockage du méthane sur le charbon B en fonction de la quantité d'eau pré-adsorbée, $T = 1^{\circ}\text{C}$

Pour des pressions plus élevées et des quantités d'eau plus importantes, les courbes obtenues présentent un point d'inflexion et une augmentation de la capacité stockée. La figure 2 présente le stockage sur le charbon B pour des quantités d'eau pré-adsorbée supérieure à 30%. A 32,6%, lorsque la pression est augmentée au delà de 60 bar, les capacités de stockage augmentent d'environ 2 moles par kg de charbon sec. Pour une quantité d'eau plus importante (73% d'eau pré-adsorbée) l'augmentation obtenue permet à 60 bar de stocker 11,5 moles de méthane par kg de charbon sec. Cette valeur est équivalente à la capacité de stockage du charbon sec à la même pression.

Plusieurs raisons laissent à penser que cette augmentation est due à la formation d'hydrates dans l'échantillon de charbon. Premièrement, ces conditions expérimentales (60 bar et 1°C) correspondent aux conditions thermodynamiques de formation des hydrates de méthane dans l'eau pure (tableau 2). Deuxièmement, l'observation visuelle à travers les hublots du réacteur permet d'observer la formation de cristaux à la surface des grains de charbon. De plus, la formation de ces cristaux est associée à une forte chute de pression dans le réacteur et une augmentation de la température à l'intérieur du lit de charbon. Ce comportement est couramment associé à la formation d'hydrates qui est une cristallisation exothermique et qui consomme du méthane.

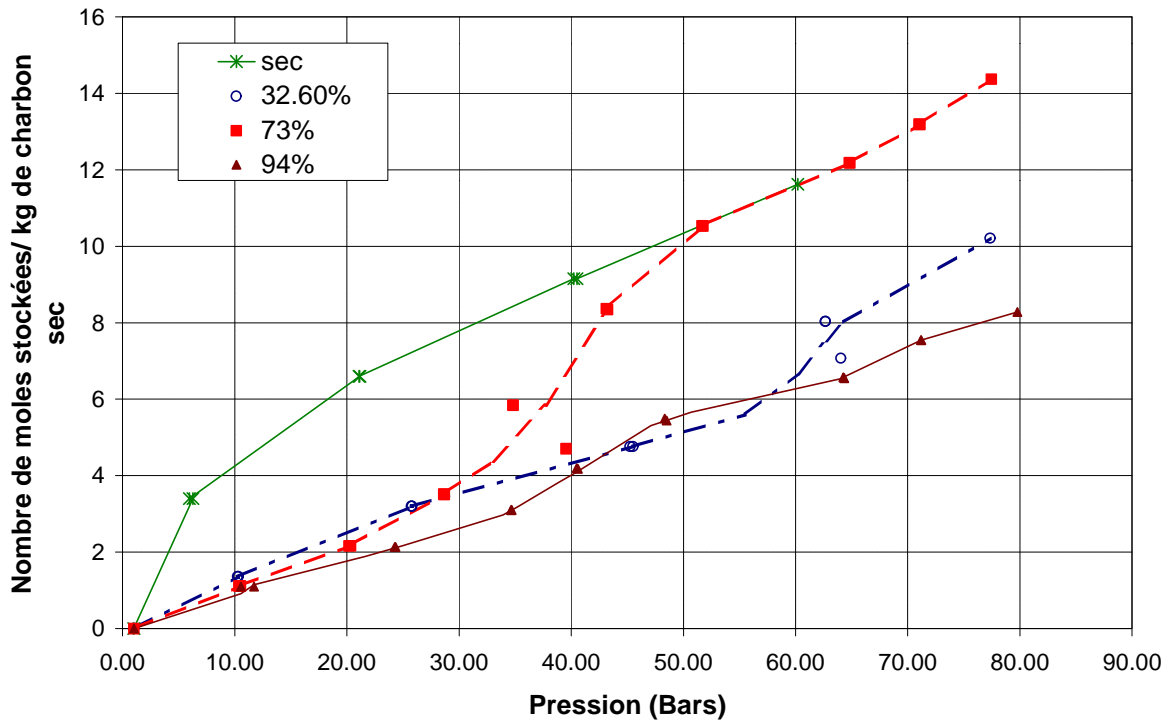


Figure 2. Stockage du méthane sur le charbon B en fonction de la quantité d'eau pré-adsorbée, $T = 1^{\circ}\text{C}$

Pour 93% d'eau pré-adsorbée, les capacités de stockage obtenues sont faibles même après formation d'hydrates. La présence d'une quantité d'eau trop importante n'est pas favorable à la formation d'hydrates car toute la porosité va être remplie par l'eau et ne sera plus accessible au méthane, du moins à l'échelle de temps de l'expérience.

Les mêmes comportements ont pu être observés sur le charbon A. Les capacités d'adsorption en fonction de la pression et pour différentes quantités d'eau sont représentées sur la figure 3. Pour les faibles pressions, la présence d'eau diminue les capacités de stockage. Mais lorsque la quantité d'eau pré-adsorbée est de 71%, et si la pression est suffisamment haute pour permettre la formation d'hydrates, les capacités de stockage obtenues sont supérieures aux capacités de stockage du charbon sec. A 80 bar, la capacité de stockage du charbon sec est de 10,8 moles par kg de charbon sec, et pour 71% d'eau, elle est de 11,8 mole/kg. La formation d'hydrates a donc permis d'augmenter d'environ 10% les capacités de stockage.

3.2. Déstockage du méthane

L'objectif *in fine* est de déstocker le méthane solide pour produire du méthane gazeux. Après formation des hydrates, la pression à l'intérieur du réacteur a été diminuée par paliers. Les courbes de déstockage, à 1°C , sont représentées sur la figure 4 pour le charbon A et sur la figure 5 pour le charbon B.

La courbe de dépressurisation des hydrates de méthane formés dans le charbon A contenant 71% d'eau montre que la dissociation des hydrates a lieu pour des pressions comprises entre 45 et 30 bar. Après leur formation à une pression supérieure à 60 bar, il sera tout de même possible de stocker les hydrates de méthane à 40 ou 45 bars sans pour autant diminuer la quantité de méthane stockée. A 40 bar, après formation d'hydrates de méthane, les capacités de stockage dans le charbon A sont de 9,7 mole/kg lorsque le charbon est pré-hydraté, alors qu'elles ne sont que de 7,5 mole/kg sur le charbon sec; soit une augmentation d'environ de 30% des capacités de stockage.

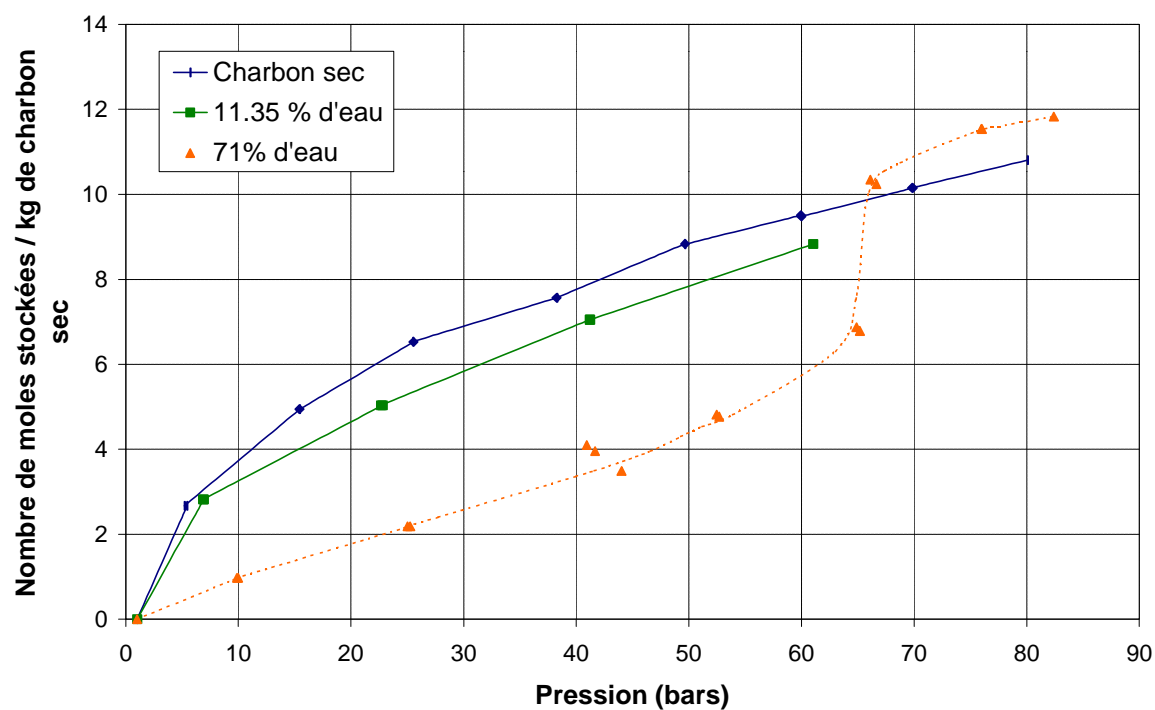


Figure 3. Stockage du méthane sur le charbon A en fonction de la quantité d'eau pré-adsorbée, $T = 1^{\circ}\text{C}$

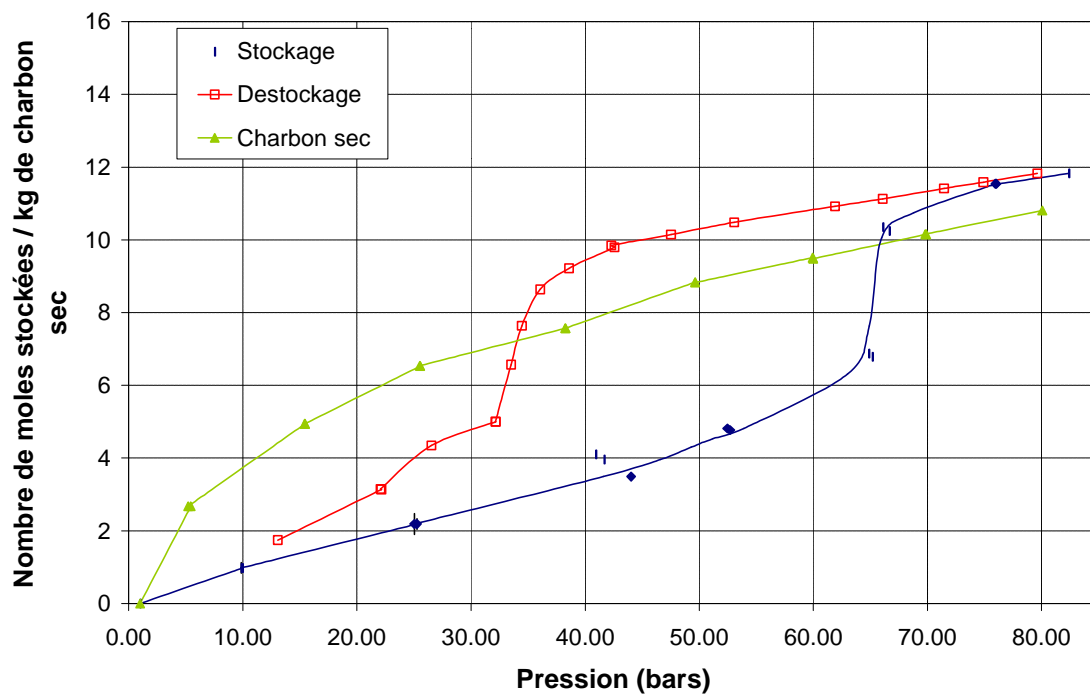


Figure 4. Destockage du méthane sur le charbon A contenant 71% d'eau pré-hydratée, $T = 1^{\circ}\text{C}$

A 1°C, la pression d'équilibre des hydrates « bulk » est de 29 bar. Les hydrates formés dans le charbon se dissocient à plus haute pression. Anderson[8] a montré qu'en milieu poreux les conditions d'équilibre des hydrates étaient modifiées. La différence de température de dissociation entre les hydrates dans l'eau pure, et les hydrates en milieu poreux peut être exprimée dans le cas de pores cylindriques par l'équation bien connue suivante :

$$DT_{fusion} = \frac{gT_{bulk} \cos \theta}{r \Delta H_{fusion} r_e} \quad (1)$$

ou T_{bulk} est la température de fusion de la glace dans le bulk à pression donnée, g l'énergie de surface entre l'eau et la glace, r la densité de la glace, ΔH_{fusion} l'enthalpie de fusion de la glace, r_e le rayon du pore et θ l'angle de contact entre la phase solide et le pore.

La dissociation des hydrates de méthane formés dans le charbon A, se fait à des pressions plus élevées que la pression d'équilibre des hydrates dans l'eau pure à 1°C. Les hydrates formés sont donc situés dans la porosité du charbon. Ce charbon ayant une répartition de taille de pores étroite, les pressions d'équilibre des hydrates situés dans ses pores sont peu différentes et la dissociation des hydrates se produit dans une gamme étroite de pression (entre 40 et 33 bars)

Le déstockage dans le charbon B (figure 5), se fait plus progressivement et sur une large gamme de pression. En effet, la distribution de taille des mésopores du charbon B (tableau 1) est beaucoup plus large. Les hydrates sont donc formés dans des pores dont la taille peut varier de quelques dizaines d'angström à 150 Å. Suivant le rayon des pores, les conditions de dissociation (la pression de dissociation pour une température donnée) vont changer. Les hydrates formés dans les pores de plus petits rayons vont se dissocier les premiers, puis ensuite se seront les hydrates formés dans les pores de rayon plus important. La fin de la dissociation se produit aux alentours de 29 bar, qui est la pression « classique » d'équilibre à 1°C des hydrates en phase eau pure.

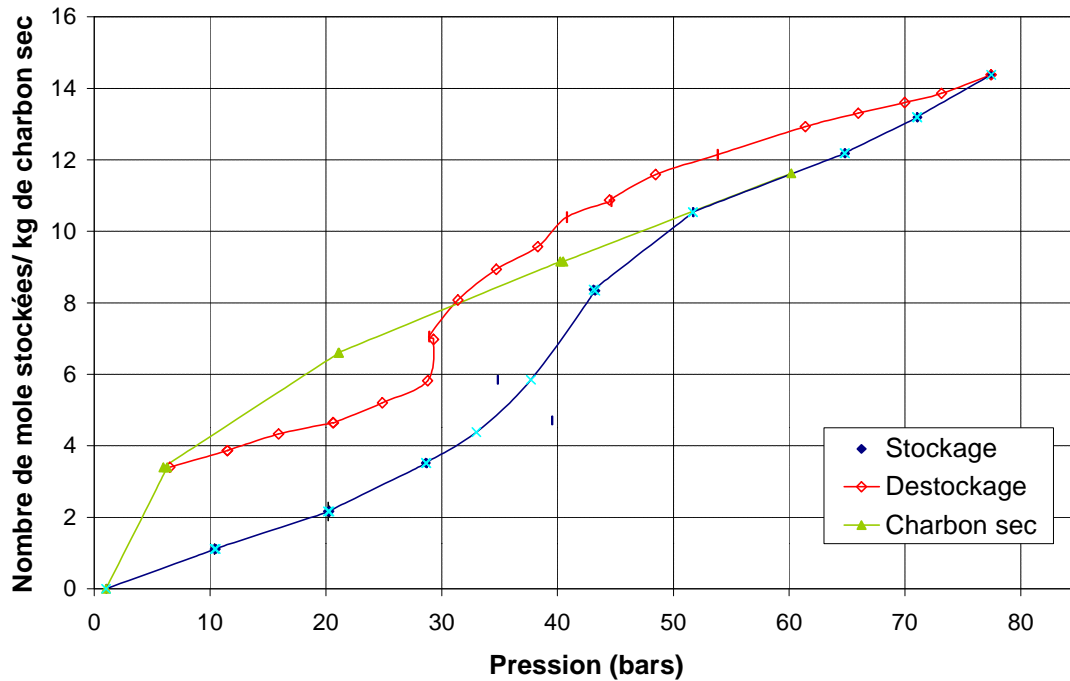


Figure 5. Déstockage du méthane sur le charbon B contenant 73% d'eau pré-hydratée, $T = 1^\circ\text{C}$

CONCLUSION

Dans cette étude nous avons montré expérimentalement que les capacités de stockage du méthane sur les charbons actifs pouvait être augmentées en humidifiant au préalable les charbons. A basse pression inférieure à 40 bar, l'eau pré-adsorbée diminue la capacité de stockage du méthane des charbons. Mais à pression supérieure, la courbe de stockage en fonction de la pression présente un point d'inflexion. Nous avons montré que ce comportement était dû à la formation d'hydrates de méthane. Ces composés, formés de molécules d'eau et de méthane associés, permettent d'augmenter la capacité de stockage du charbon actif adsorbant.

Les capacités de stockage obtenues en associant l'adsorption à la formation d'hydrates, sont à la fois fonction de la porosité du charbon utilisé et de la quantité d'eau utilisée pour son humidification. De plus, les courbes de déstockage présentent un phénomène d'hystérésis plus ou moins étendu suivant la répartition de taille des pores à l'intérieur du charbon. Bien qu'il soit nécessaire d'avoir des pressions de l'ordre de 60 à 70 bar pour permettre de former des hydrates, mais ceux-ci peuvent rester stable jusqu'à 40 bar sans qu'il y ait dissociation. Dans ces conditions, la capacité de stockage est augmentée jusqu'à 30% par rapport au stockage sur charbon sec.

REMERCIEMENTS

Le suivi de l'état de l'art sur le stockage du gaz naturel par adsorption réalisé par Gaz de France a mis en évidence ce concept de stockage du gaz naturel associant l'adsorption et la formation d'hydrates de gaz au sein d'un matériau poreux. La Direction de la recherche de Gaz de France a confié au Centre SPIN de L'Ecole des Mines de Saint-Etienne l'étude expérimentale de ce concept.

REFERENCES

- [1] Lozano-Castello, D., Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials, *Fuel*, 81(2002), 1777-1803
- [2] Rogers, R., Yev, G., Hydrates for storage of natural gas, *ICGH II Toulouse*, (1996), 423-429
- [3] Kaneko, K., Miyawaki, J., 1998, Nanoclathrate-assisted adsorption of supercritical gases in hydrophobic pores, *FOA6*, (1998), 51-56
- [4] Miyawaki, J., Kanda, T., Macroscopic evidence of enhanced formation of methane nanohydrates in hydrophobic nanospaces, *J. Phys. Chem.*, 102 (1998), 2187-2192
- [5] Zhou, L., Sun, Y., Enhancement of the methane storage on activated carbon by preadsorbed water, *AIChE Journal*, 48 (2002), 2412 – 2416.
- [6] Zhou, L., Ming, L., Effect of moisture in microporous activated carbon on the adsorption of methane, *Carbon*, 39 (2001), 771-785
- [7] Krooss, B.M., van Bergen, F., High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals, *International Journal of Coal Geology*, 51 (2002), 69-92
- [8] Anderson, R., *Experimental measurement of gas hydrate stability in porous media*, EAGE 63rd conference & technical exhibition, (2001).